

## COMPÓSITO FIBROSO Al/SiO<sub>2</sub> OBTIDO POR METALURGIA DO PÓ

**Elvio de Napole Gregolin  
Rezende Gomes dos Santos**

Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Materiais  
Cx. P. 6122 – 13083-970 – Campinas, SP, Brasil

**Hélio Goldenstein**

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais

Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - Cep 05508-900 - São Paulo - SP

**Resumo.** *Tem-se observado nos últimos anos um contínuo aumento nas pesquisas de novas técnicas e processos para a obtenção de compósitos de matriz metálica. Estes novos materiais, quando possuidores de alta resistência mecânica, apresentam-se como uma forma alternativa em relação à metalurgia tradicional na busca contínua de leveza e resistência em engenharia. A grande maioria dos compósitos em estudo correspondem a matrizes metálicas reforçadas com fases secundárias e discretas, usualmente cerâmicas de elevada dureza e resistência, na forma de partículas ou fibras. Neste trabalho procurou-se a obtenção de compósitos metálicos com reforço fibroso utilizando-se matriz de alumínio, devido as excelentes propriedades mecânicas e baixo peso conseguidas. Utilizaram-se técnicas de metalurgia do pó com prensagem uniaxial a frio ; processo de infiltração reativa onde a sílica é reduzida pelo alumínio, além de processo de extrusão à quente. Como elemento de reforço foram utilizadas cerâmicas fibrosas refratárias sílico-aluminosas e fibras de sílica.. Para avaliação dos resultados utilizaram-se ensaios mecânicos e microscópicos de forma a comparar o metal reforçado, com o metal não reforçado, processado nas mesmas condições.*

**Palavras-chave:** *Compósito, Cerâmica, Fibrosos, Alumínio*

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Infiltração Reativa de um metal em um óxido de sacrifício

O método denominado de *Infiltração Reativa* foi desenvolvido originalmente por Breslin (1993) e consiste na preparação de um compósito metálico de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al no qual um corpo maciço de SiO<sub>2</sub> puro é imerso em alumínio fundido em temperaturas da ordem de 1100 °C. Neste método, a sílica é reduzida pelo alumínio líquido obtendo-se um material composto de alumínio e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas fases se interpenetram produzindo um compósito íntegro com ambas

as fases contínuas em sua extensão (figura 1), sendo denominados como material *co-continuous* .

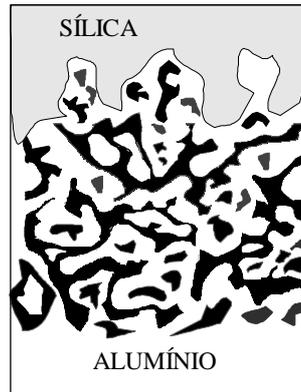


Figura 1 - Ilustração esquemática da microestrutura obtida num compósito do tipo co-continuous pela transformação de sílica em alumina. A fase escura representa a alumina.

Neste processo de oxidação da sílica pelo alumínio, Breslin (1995) observou a seguinte reação envolvendo os elementos constituintes:  $3\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{Al}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Si}(\text{s})$ , sendo que o compósito final obtido, após um tempo suficiente para que toda a reação de redução ocorra, apresenta uma fração volumétrica (% em volume) de alumina de aproximadamente 65 %. O corpo de sílica, além de servir como fonte de oxigênio para a formação de alumina, define também o formato final do compósito desejado.

Liu (1996) explica de forma detalhada o fenômeno envolvido no processo de Infiltração Reativa desenvolvido por Breslin. Primeiramente ocorre a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície do corpo de sílica imerso no alumínio líquido. Em seguida ocorre o crescimento desta fase cerâmica para o interior do corpo de sílica com o auxílio de fendas ou canais que são originados pela alteração volumétrica na transformação  $\text{SiO}_2(2,20 \text{ g/cm}^3) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(3,97 \text{ g/cm}^3)$ , provocando uma redução no volume de 25% (Daehn, 1996) a 37,3% (Liu, 1996) . Por estes canais é liberado o silício que caminha em direção a matriz de alumínio, onde se dissolve e posteriormente precipita-se. Na fig.2 tem-se uma ilustração do processo, onde vê-se a existência de uma frente de reação que caminha para esquerda até que toda a sílica tenha se transformado.

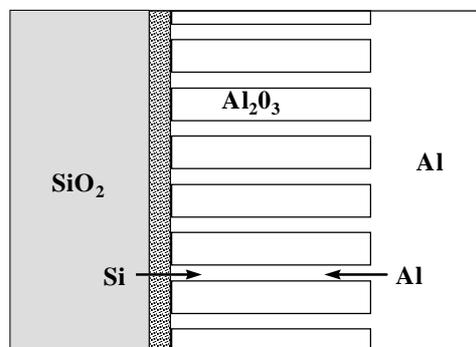


Figura 2 - Ilustração do mecanismo de propagação da frente de reação. Extraído de Liu (1996)

Em função das características morfológicas de entrelaçamento das fases no compósito alumina/alumínio, suas propriedades mecânicas atingem valores elevados muito superiores ao obtido no alumínio puro. Yoshikawa (1997) encontrou valores médios entre 400 e 550 MPa para a resistência à fratura de compressão em compósitos alumina/Al obtidos pela técnica de Breslin, processados em temperaturas entre 777 e 1277 °C. A variação da dureza Vickers em função da temperatura de reação encontrada pelo mesmo autor, é reproduzida na fig.3.

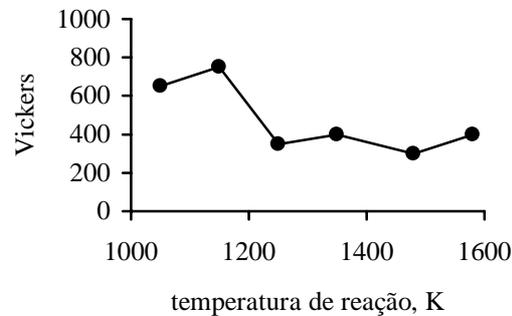


Figura 3 - Dureza Vickers em função da temperatura de reação entre SiO<sub>2</sub>/Al . Extraído de Yoshikawa (1997)

## 1.2. Fibras Sílico-Aluminosas

Segundo Fryatt (1988) as fibras cerâmicas sílico-aluminosas são o resultado da mistura de partes iguais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> de pureza industrial. A mistura dos grãos é fundida em temperaturas superiores a 2200 °C, sendo um filete do fundido submetido a um forte jato de ar, resultando na sua fibralização e obtenção de uma fibra com microestrutura amorfa, com composição química típica de 49-51% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 49-51% SiO<sub>2</sub> em peso. Usualmente estas fibras apresentam uma fração elevada (40 a 60% em peso) de partículas não fibralizadas denominadas *shot* (Durant, 1987), resultado da ineficiência do processo de fibralização, com tamanho variando entre 20 microns e alguns milímetros. A morfologia destas fibras aproxima-se bastante das fibras de alta alumina do tipo *Saffil*, usualmente empregadas na fabricação de compósitos de matriz metálica.

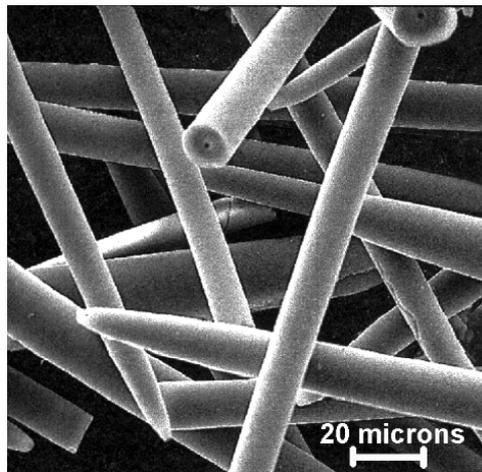


Figura 4 - Imagem em MEV de microfibras de sílica Silexil

## 1.3. Fibras de sílica

Conforme visualizado na fig.4, as fibras de sílica Silexil apresentam-se como agulhas cilíndricas, tubulares, transparentes e com ambas as extremidades afinadas. Segundo Machado (1998) são constituídas predominantemente por  $\text{SiO}_2$  (>99%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~0,5%) e apresentam estrutura mista entre amorfa e cristalina. Apresentam diâmetro médio de 15 microns ( $\sigma = 3$ ) e comprimento de 200 microns ( $\sigma = 120$ ), portanto com baixa relação L/D.

#### 1.4. Objetivos deste Trabalho

O objetivo deste trabalho é a produção de um compósito metálico fibroso com matriz de alumínio onde as fibras do reforço apresentem-se dispersas e descontínuas no metal. Tentar-se-á transformar localmente as fibras, com composição silicosa e sílico-aluminosa, em um microcompósito do tipo *co-continuous*, segundo a técnica Breslin descrita, valendo-se da disponibilidade de sílica em ambas as composições. Esta transformação na estrutura fibrosa possivelmente eliminaria os problemas de interface discreta típicos quando da inclusão de reforços na matriz.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para os experimentos de compactação uniaxial a frio, pó de alumínio atomizado (figura 5), com composição química média determinada por microanálise de raio-x (99,44% Al e 0,56% Fe) foi mecanicamente misturado às fibras de sílica e sílico-aluminosas em proporções de 5 e 10% (fração volumétrica da fibra) sem adição de lubrificantes. A mistura foi prensada uniaxialmente a frio em molde previamente lubrificado, com pressão de 325 MPa, produzindo cilindros com 24 mm de diâmetro e 15 mm de altura. As peças produzidas foram sinterizadas a 620 °C por um período de 1 hora sem curva de aquecimento e com resfriamento ao ar.

Para o processo de extrusão à quente, o mesmo pó de alumínio foi misturado às fibras de sílica na relação de 5% de fibras em peso em misturador bicônico. A mistura pó de alumínio/fibras foi acondicionada em caneca de alumínio 6063 e compactada com pressão de 100 MPa de forma a acomodar no interior da caneca a maior quantidade possível de material a ser extrudado. Em seguida a caneca foi submetida a aquecimento por 4 horas a 450 °C antes de se proceder a extrusão. Na extrusão conseguiu-se relação de extrusão de 48:1.

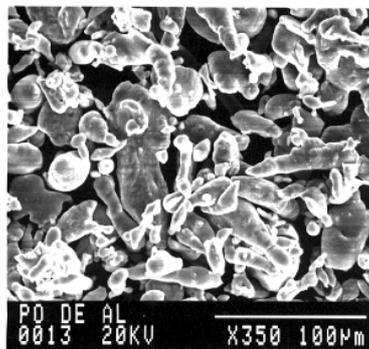


Figura 5 - Pó de alumínio atomizado utilizado nos experimentos

## 3. RESULTADOS OBTIDOS

### 3.1. Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo

Na fig.6, obtida por microscopia eletrônica de emissão de campo (*field emission*), pode-se visualizar detalhe de uma fibra de sílica completamente reagida com a matriz de alumínio. Observa-se a presença de duas fases no interior da fibra, com morfologia similar a obtida em trabalhos na literatura envolvendo a técnica de infiltração reativa. Espera-se que a fase escura no seu interior seja um óxido estável de alumínio e a fase clara o alumínio metálico.

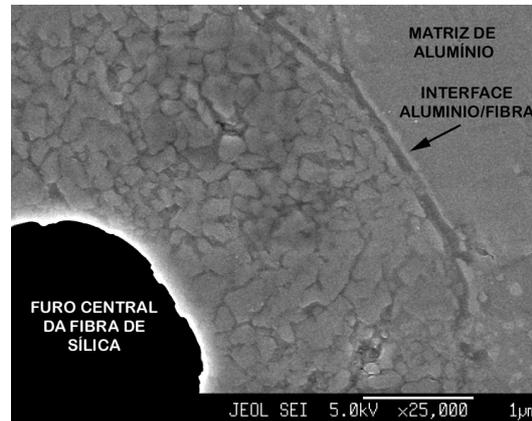


Figura 6 - Detalhe da fibra de sílica obtido por microscopia eletrônica de emissão de campo

### 3.2. Avaliação da reação por microanálise de raios-x

A figura 7 obtida por elétrons retro-espalhados mostra o compósito obtido com fibra de sílica em processo de compactação uniaxial onde uma fibra isolada apresenta-se rodeada pela matriz de alumínio. Na região 1 (fase escura da fibra) não houve ocorrência de reação, sendo visíveis apenas os picos característicos de  $\text{SiO}_2$ . Na região 2 verifica-se a presença de algum silício, que provavelmente permaneceu na região sem se transformar. Resultados similares foram obtidos com a utilização de fibras sílico-aluminosas em compactação uniaxial. Pela diminuição expressiva na quantidade de silício e também pela grande concentração de Al nesta região, acredita-se que aí tenha ocorrido uma reação de redução da sílica presente na composição da fibra com formação de um composto a base de Al, provavelmente um óxido estável na temperatura utilizada, pelos mesmos mecanismos descritos na técnica de Infiltração Reativa por Breslin.

### 3.3. Observações na microestrutura dos compósitos

Na fig.8 vê-se imagem obtida por microscopia ótica do material extrudado após fabricado. São vistas as duas orientações em relação à direção de extrusão. Conforme esperado, o processo de extrusão fornece às fibras um sentido de orientação preferencial em relação à direção de extrusão. Observa-se uma boa distribuição de fibras no compósito final, conforme visto na imagem da seção transversal. Pela imagem longitudinal pode-se verificar que a agressividade da extrusão provocou a quebra expressiva nas fibras, as quais tiveram seu comprimento bastante reduzido em relação ao seu comprimento inicial.

Na fig.9 observa-se detalhe da seção transversal do extrudado após fabricado, onde não são verificadas reações na interface fibra/alumínio. A princípio, a temperatura utilizada no processamento não é suficiente para provocar a reação entre os dois materiais. Reações só

serão observadas de forma expressiva após os extrudados serem submetidos a tratamento térmico.

Na fig.10 pode-se observar detalhe do material extrudado após tratamento térmico a 620 °C durante 1 hora. Observam-se as fibras total ou parcialmente reagidas com a matriz de alumínio, além de agulhas de silício indicando a presença de eutético Al/Si formado pela reação do alumínio da matriz e o silício liberado pela reação de redução da sílica das fibras. De forma geral, a maior parte da microestrutura do compósito apresentou reações parciais da fibra com depósitos de intermetálico Al/Fe/Si. Apenas em algumas regiões da matriz foram observadas as agulhas de silício conforme ilustrado na figura.

Na figura 11 vê-se um detalhe do extrudado após tratamento em 620 °C durante período extenso de 21 horas. A reação nas fibras se processou por completo sendo que os depósitos de silício na forma de agulhas pode ser observado em toda a matriz do compósito ao redor das fibras. Sua composição rica em silício, só poderia ser obtida com silício vindo da reação de redução da sílica já que este elemento existe em baixa concentração no pó de alumínio utilizado, e não existe na fibra na forma de Si metálico.

Na figura 12 observa-se uma fibra de sílica parcialmente reagida com a matriz de alumínio em processo de compactação uniaxial a frio. O elemento cinza ao redor da fibra é um intermetálico Al-Fe-Si encontrado com certa frequência na microestrutura do material reagido em tratamentos térmicos a 620 °C por mais de 60 minutos .

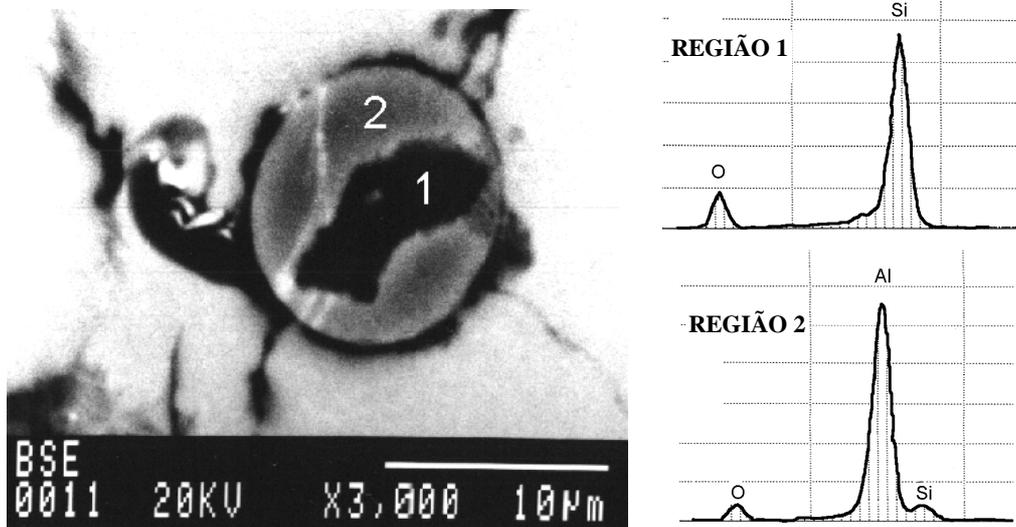


Figura 7 - Imagem em elétrons retro espalhados do compósito feito com fibra de sílica e resultados de microanálise por raios-x realizados no seu interior. 1) região não reagida no interior da fibra 2) região reagida

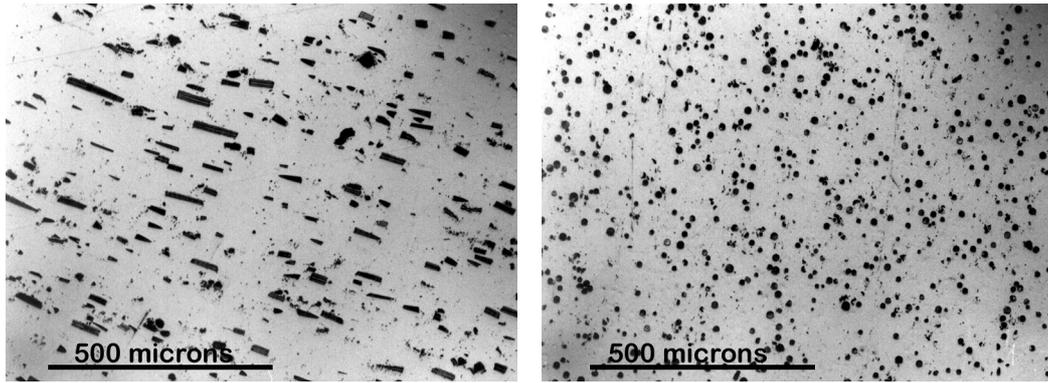


Figura 8 - Detalhe ótico da seção transversal e longitudinal do material extrudado mostrando a orientação dada às fibras no processamento

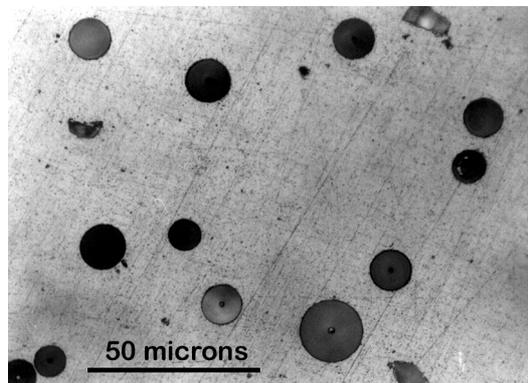


Figura 9 - Detalhe ótico da seção transversal do material extrudado mostrando a inexistência de reação na interface das fibras

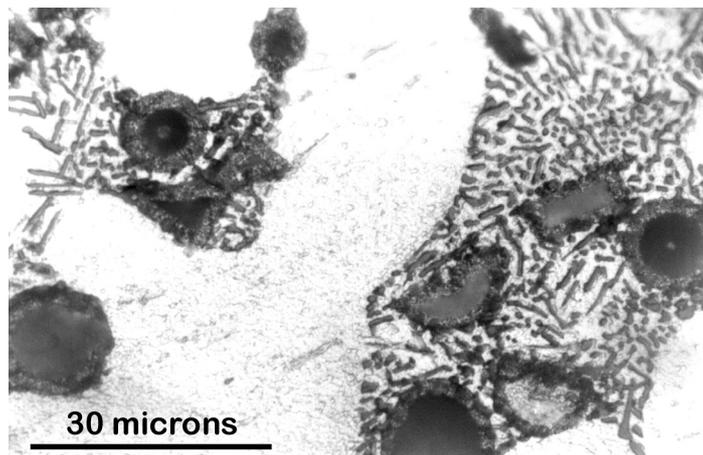


Figura 10 - Detalhe ótico da microestrutura do material extrudado após tratamento térmico a 620 °C durante 1 hora

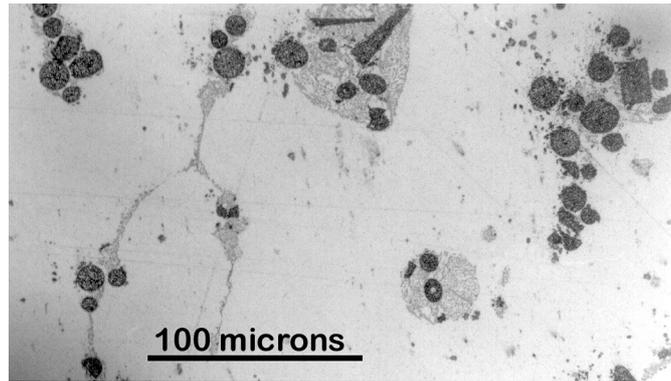


Figura 11 - Detalhe ótico da microestrutura do material extrudado após tratamento térmico a 620 °C durante 21 horas

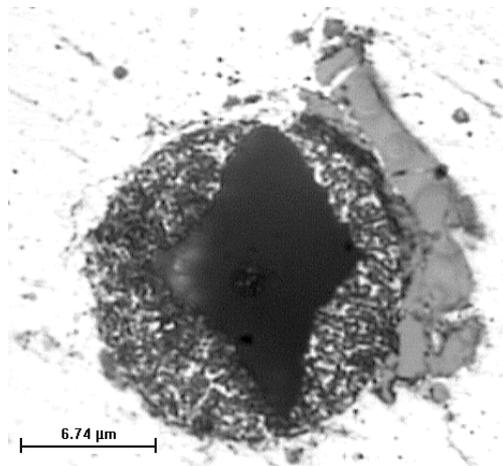


Figura 12 - Detalhe de fibra de sílica em microscopia ótica mostrando região intacta (fase escura), região reagida (entrelaçamento) e depósito de Al-Fe-Si (fase cinza)

### 3.4. Resultados de dureza Brinell obtidos com o tratamento térmico do extrudado

Na fig.13 vê-se o gráfico da dureza Brinell em função do tempo de tratamento térmico do extrudado na temperatura de 620 °C. Observa-se que logo após o início do tratamento térmico temos um redução significativa e progressiva da dureza do material até cerca de 1 hora de exposição nesta temperatura. Após este período, a dureza aumenta até retornar a ordem de grandeza inicial antes do tratamento. Não foram obtidos ainda resultados experimentais conclusivos que possam esclarecer se a queda de dureza estaria associada a uma possível degradação da interface fibra/alumínio, ou ainda o aumento posterior da dureza estar associado com a precipitação de intermetálicos Al-Fe-Si e silício na matriz.

### 3.5. Microdureza Vickers

Para avaliação das propriedades mecânicas da região reagida, foi escolhida uma partícula de shot (figura 14) no compósito feito com fibras sílico-aluminosas em processo de prensagem uniaxial a frio, que apresentasse uma grande área de ataque, tornando possível a comparação de microdureza Vickers entre esta região e pontos não reforçados da matriz com cargas de 40 e 65 gramas. Na fig.14 observa-se parte da marca de indentação feita na matriz sem reforço no canto superior direito da foto, assim como duas indentações feitas no interior da partícula de

shot. Os resultados médios de microdureza encontrados em medições de vários pontos da microestrutura podem ser vistos na figura 14. A matriz não reforçada apresentou dureza média de 42,4 Hv ( $\sigma=6,3$ ) enquanto que nas regiões reagidas encontrou-se valores médios de 995 Hv ( $\sigma=140$ ).

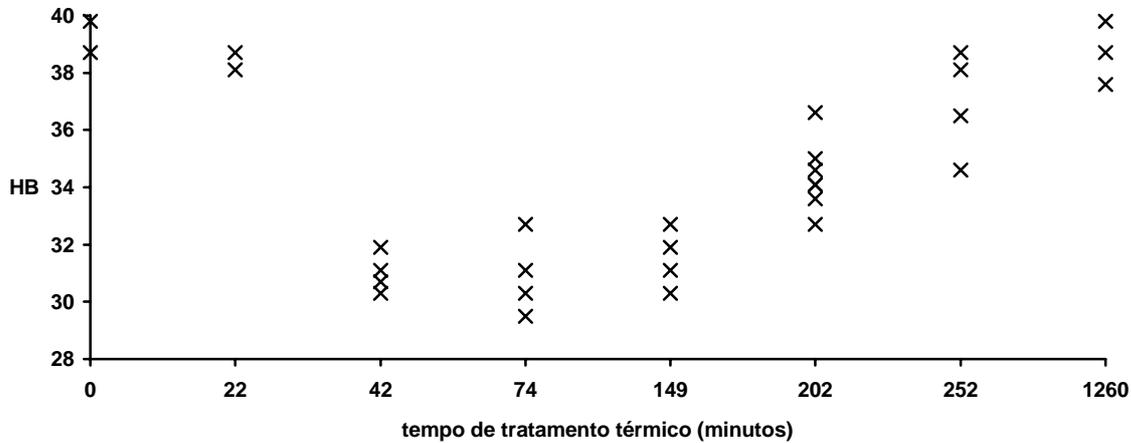


Figura 13 - Dureza Brinell obtida no material extrudado submetido a diferentes tempos de tratamento térmico na temperatura de 620 °C

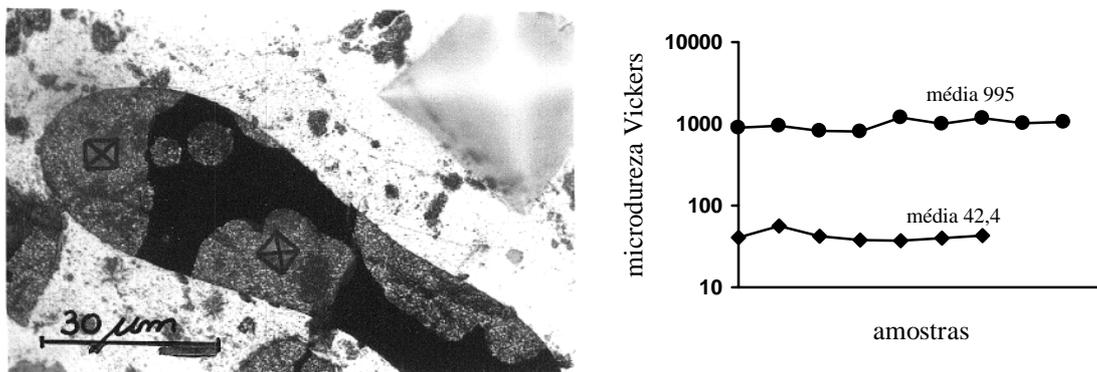


Figura 14 - Detalhe de shot utilizado para ensaio de microdureza e resultados de microdureza Vickers na matriz de alumínio ♦ e na região reagida ●

#### 4. CONCLUSÕES

O método de Infiltração Reativa do alumínio nas fibras estudadas apresenta-se como uma alternativa tecnológica de interesse devido as propriedades morfológicas inéditas obtidas na microestrutura do compósito.

As fibras cerâmicas sílico-aluminosas e as fibras de sílica utilizadas neste trabalho demonstraram serem candidatos viáveis para utilização como óxido de sacrifício, onde a sílica amorfa presente em sua composição pode ser utilizada na reação de redução do método Breslin.

## REFERÊNCIAS

- Breslin MC, Ringnalda J, Xu L, Fuller M, Seeger J, Daehn GS, Otani T, Fraser HL, 1995, PROCESSING, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF CO-CONTINUOUS ALUMINA-ALUMINUM COMPOSITES. Materials Science and Engineering A195 pp.113-119
- Breslin MC, 1993, US PATENT 5,214,011
- Daehn GS, Starck B, Xu L, Elfishawy KF, Ringnalda J, Fraser HL, 1996, ELASTIC AND PLASTIC BEHAVIOUR OF A CO-CONTINUOUS ALUMINA/ALUMINUM COMPOSITE. Acta Materialia Vol.44 N<sup>o</sup>.1, pp.249-261
- Durant, Y., 1987, SHORT CERAMIC REINFORCING FIBRES. British Ceramic Review, n.72, pp.41
- Fryatt, J., 1988, PRODUCTION, PROPERTIES AND APPLICATIONS FOR CERAMIC FIBRES. In: Pira Paper and Board Division Seminar on High Performance Fibres and Structures, . Proceedings..., pp.1-9
- Liu W, Koster U, 1996, CRITERIA FOR FORMATION OF INTERPENETRATING OXIDE/METAL-COMPOSITES BY IMMERSING SACRIFICIAL OXIDE PREFORMS IN MOLTEN METALS. Scripta Materialia, Vol.35, No.1, pp.35-40
- Liu W, Koster U, 1996, MICROSTRUCTURES AND PROPERTIES OF INTERPENETRATING ALUMINA/ALUMINIUM COMPOSITES MADE BY REACTION OF SiO<sub>2</sub> GLASS PREFORMS WITH MOLTEN ALUMINIUM. Materials Science and Engineering A210 pp.1-7
- Machado, J.A.M., Brandão, P.R.G, 1998, CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE MINÉRIO ESPONGILÍTICO DA REGIÃO DE JOÃO PINHEIRO, MG. Anais do IX Simpósio Mineralógico-Metalúrgico da UFMG, , 24 páginas.
- Mello, M.C.A, Gregolin, E.N., Santos, R.G., Merkle, J., Mendes, P.A., 1995, PRÉ-FORMAS DE FIBRAS DE AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> PARA REFORÇO DE LIGAS METÁLICAS NÃO-FERROSAS. Metalurgia & Materiais, p.794-800
- Smith, R.D., 1990, ALUMINA CHEMICALS : SCIENCE AND TECHNOLOGY HANDBOOK. 1ed. Reading: The American Ceramic Society, Inc., pp.385-391
- Yoshikawa N, Watanabe Y, Velloza ZM, Taniguchi S, Kikuchi A ., 1997, MECHANICAL PROPERTIES OF AL/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMPOSITES FABRICATED BY REACTION BETWEEN SiO<sub>2</sub> AND MOLTEN AL,AL-CU. Journal of Materials Science Letters, 16 pp.1547-1550

### Al/SiO<sub>2</sub> FIBROUS COMPOSITE OBTAINED BY POWDER METALLURGY

**Abstract.** *It has been observed in that last few years a continuous increase in the research of new technics and processes for the obtention of MMC. These new materials, when showing mechanical strenght become new alternatives towards the tradicional metallurgy, in the engineering search of strenght and lightness. The majority of the composites under study are metallic matrixes reinforced by discret secondary phases, usually high hardness and strenght ceramics, in the shape of particles or fibers. This paper shows the obtention of metallic composites with fibrous reinforcement into an aluminum matrix, due to its excellent mechanical properties and light weight. Powder Metallurgy technics with cold uniaxial pressing were used; Reactive Infiltration process, where the silica is reduced by the aluminum, and hot extrusion process. As reinforcement element, refractory alumino-silicate and silica fibers were used. To evaluate the results, mechanical and microscopical tests were realized.*

**Keywords:** *Composite, Ceramic, Fibrous, Aluminum*